28,05.99

EU

JP99/08247

PATENT OFFICE

JAPANESE GOVERNMENT

庁厂

REC'D 1 6 JUL 1999

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日

Date of Application:

1999年 3月 5日

出願番号

Application Number:

平成11年特許願第059507号

出 願 人 Applicant (s):

ダイセル化学工業株式会社

PRIORITY

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

1999年 6月18日

特許庁長官 Commissioner, Patent Office 保佑山建門

【書類名】 特許顧

【整理番号】 994010-R

【提出日】 平成11年 3月 5日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 67/04

C08J 7/00

C08G 63/08

B29C 7/00

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市網干区新在家940

【氏名】 仲田 幸司

【発明者】

【住所又は居所】 兵庫県姫路市勝原区熊見400-1-203

【氏名】 西村 健二

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県松戸市新松戸南1-323

【氏名】 石川 雅博

【特許出願人】

【識別番号】 000002901

【氏名又は名称】 ダイセル化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100090491

【弁理士】

【氏名又は名称】 三浦 良和

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 026033

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】

要約書 1

【包括委任状番号】 9402017

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 生分解性フィルム

【特許請求の範囲】

【請求項1】 脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンの組成物からなり、該脂肪族ポリエステル樹脂がメルトテンション 2 g以上であり且つメルトフローレート $1\sim9$ g / 1 O分であり、該ポリカプロラクトンが直鎖型ポリカプロラクトンであり、フィルム厚みが $5\sim2$ 5 μ mである生分解性フィルム。

【請求項2】 脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンの組成物からなり、該ポリカプロラクトンがメルトテンション2g以上であり且つメルトフローレート1~9g/10分であり、該脂肪族ポリエステル樹脂が直鎖型脂肪族ポリエステル樹脂であり、フィルム厚みが5~25μmである生分解性フィルム。

【請求項3】 脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンの組成物からなり、該組成物のメルトテンションが2g以上であり、かつメルトフローレートが $1 \sim 9$ g/10分であり、フィルム厚みが $5 \sim 2$ 5 μ mである生分解性フィルム

【請求項4】 脂肪族ポリエステル樹脂が、脂肪族ジカルボン酸、脂肪族ジオール、及び3官能以上の脂肪族ポリカルボン酸及び/又は脂肪族ポリオールの構造単位を含むポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1又は3に記載の生分解性フィルム。

【請求項5】 脂肪族ポリエステル樹脂がジカルボン酸成分としてコハク酸及び/又はアジピン酸を使用し、ジオール成分としてエチレングリコール及び/又は1,4ーブタンジオールの構造単位を含むポリエステル樹脂であることを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載の生分解性フィルム。

【請求項6】 脂肪族ポリエステル樹脂がジイソシアネート及び/又は3官能以上のポリイソシアネートにより変性されたものであることを特徴とする請求項1,3又は5に記載の生分解性フィルム。

【請求項7】 ジイソシアネート及び/又は3官能以上のポリイソシアネートがヘキサメチレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、トリフ

ェニルメタントリイソシアネート、水素化トリフェニルメタントリイソシアネート又はこれらの混合物であることを特徴とする請求項6に記載の生分解性フィルム。

【請求項8】 ポリカプロラクトンが、架橋ポリカプロラクトンであるか、又は3官能以上のポリオールを開始剤にして重合して得られたものであることを特徴とする請求項2又は3に記載の生分解性フィルム。

【請求項9】 ポリカプロラクトン対脂肪族ポリエステル樹脂が70対30重量%~5対95重量%であることを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の生分解性フィルム。

【請求項10】 脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンとの組成物に可塑剤、熱安定剤、滑剤、ブロッキング防止剤、核剤、光分解剤、生分解促進剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、帯電防止剤、導電剤、難燃剤、流滴剤、抗菌剤、防臭剤、充填剤、着色剤又はこれらの混合物を添加してなる請求項1~3のいずれかに記載の生分解性フィルム。

【請求項11】 一軸又は二軸延伸されたことを特徴とする請求項1~3のいずれかに記載の生分解性フィルム。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、薄手の生分解性フィルムに関するものであり、さらに詳しくは、特定のメルトフローレート及びメルトテンションを有する脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンとの組成物からなり、厚さ5~25μmの薄手の生分解性フィルムに関するものである。

[0002]

【従来の技術】

従来使用されている薄手のフィルムは、ポリエチレンやポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂や、ポリ塩化ビニルやポリ塩化ビニリデン等の樹脂からなるものが主流をなしている。しかし、このような樹脂から製造されたフィルムは、 廃棄する際、ゴミの量を増すうえに、埋設すると半永久的に地中に残留し、投棄 された場合は景観を損なったり、あるいは、ダイオキシンの発生につながる等の 環境問題を生じている。そこで、これらの問題を解決するために、近年、生分解 性樹脂が注目されている。

ここに生分解性樹脂とは、材料としての使用時には汎用のプラスチックスとほぼ同等の物性を持つが、廃棄後、土上、土壌中、堆肥中、活性汚泥中、水中等の自然環境下においては速やかにバクテリアやカビ等の微生物により生化学的に、分解、資化される高分子をいい、微細に分解され、最終的には二酸化炭素と水になる。

[0003]

従来、生分解性樹脂としては上記諸要求を満足させるために、特定のポリエステル系生分解性樹脂の他、澱粉-EVOH(エチレン-ビニルアルコール共重合体)系樹脂、EVOH系樹脂-脂肪族ポリエステル系樹脂、脂肪族ポリエステル系樹脂-ポリオレフィン系樹脂等、ブレンド系の樹脂組成物が知られている。これらの樹脂又は樹脂組成物はフィルム等各種の形状に成形されて実用に供されているが、本発明で使用するフィルムとして要求される物性、廃棄後に要求される生化学的分解性等の他、フィルムの製造時に要求される成形性、特に連続製造時のフィルム切れがないこと等においてバランスの採れた、優れたものは未だ提案されていない。

[0004]

特開平8-188706号公報には、生分解性樹脂であるポリカプロラクトン(以下、PCLと略称することがある)80~100重量%と、生物によって産出される生分解性直鎖状ポリエステル系樹脂20~0重量%との混合物100重量部に対して滑剤0.3~0.8重量部を配合してなる組成物を成形して得られた生分解性プラスチックフィルムが開示されているが、フィルム成形時の機械的強度に問題があり、薄手のフィルムを連続して量産することは困難であるばかりか、該フィルム製の袋は生ゴミと共にコンポスト化装置に投入しても袋の生化学的分解に100日もかかるので、分解速度は十分速いとは言えない。

[0005]

一方、ポリカプロラクトンは、結晶性の樹脂であり、融点が60℃と比較的低

く、耐熱性、引張強度が不十分であり、フィルム等包装材への応用に限界がある

[0006]

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、連続成形性がよく、強度等に優れ、生分解速度の速い、厚さが5~25μmの薄手の生分解性フィルムを提供することである。

[0007]

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、鋭意検討した結果、原料として、特定の範囲のメルトフローレートとメルトテンションを持つ脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンとの組成物を使用することにより、薄手フィルムのかかる問題点を解決しうることを見い出し、本発明を完成するに至った。

[8000]

すなわち本発明の第1によれば、脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンの組成物からなり、該脂肪族ポリエステル樹脂がメルトテンション2g以上であり且つメルトフローレート1~9g/10分であり、該ポリカプロラクトンが直鎖型ポリカプロラクトンであり、フィルム厚みが5~25 μ mである生分解性フィルムが提供される。

また本発明の第2によれば、脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンの組成物からなり、該ポリカプロラクトンがメルトテンション2g以上であり且つメルトフローレート1~9g/10分であり、該脂肪族ポリエステル樹脂が直鎖型脂肪族ポリエステル樹脂であり、フィルム厚みが5~25μmである生分解性フィルムが提供される。

また本発明の第3によれば、脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンの組成物からなり、該組成物のメルトテンションが2g以上であり、かつメルトフローレートが1~9g/10分であり、フィルム厚みが5~25 μ mである生分解性フィルムが提供される。

また本発明の第4によれば、脂肪族ポリエステル樹脂が、脂肪族ジカルボン酸 、脂肪族ジオール、及び3官能以上の脂肪族ポリカルボン酸及び/又は脂肪族ポ リオールの構造単位を含むポリエステル樹脂であることを特徴とする本発明の第 1または第3の生分解性フィルムが提供される。

また本発明の第5によれば、脂肪族ポリエステル樹脂がジカルボン酸成分としてコハク酸及び/又はアジピン酸を使用し、ジオール成分としてエチレングリコール及び/又は1,4-ブタンジオールの構造単位を含むポリエステル樹脂であることを特徴とする本発明の第1~4のいずれかの生分解性フィルムが提供される。

本発明の第6によれば、脂肪族ポリエステル樹脂がジイソシアネート及び/又は3官能以上のポリイソシアネートにより変性されたものであることを特徴とする請求項本発明の第1,第3又は第5に記載の生分解性フィルムが提供される。

本発明の第7によれば、ジイソシアネート及び/又は3官能以上のポリイソシアネートがヘキサメチレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、水素化トリフェニルメタントリイソシアネート又はこれらの混合物であることを特徴とする本発明の第6の生分解性フィルムが提供される。

本発明の第8によれば、ポリカプロラクトンが、架橋ポリカプロラクトンであるか、又は3官能以上のポリオールを開始剤にして重合して得られたものであることを特徴とする請求項2又は3に記載の生分解性フィルムが提供される。

本発明の第9によれば、ポリカプロラクトン対脂肪族ポリエステル樹脂が70対30重量%~5対95重量%であることを特徴とする本発明の第1~3のいずれかの生分解性フィルムが提供される。

本発明の第10によれば、脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンとの 組成物に可塑剤、熱安定剤、滑剤、ブロッキング防止剤、核剤、光分解剤、生分 解促進剤、酸化防止剤、紫外線安定剤、帯電防止剤、導電剤、難燃剤、流滴剤、 抗菌剤、防臭剤、充填剤、着色剤又はこれらの混合物を添加してなる本発明の第 1~3のいずれかの生分解性フィルムが提供される。

本発明の第11によれば、一軸又は二軸延伸されたことを特徴とする本発明の 第1~3のいずれかに記載の生分解性フィルムが提供される。

[0009]

【発明の実施の形態】

本発明において、メルトテンション(MT)はシリンダー温度150 \mathbb{C} 、シリンダー速度1 mm/分、引取速度1 0 m/分、キャピラリー・ロードセル間距離50 c mの条件で測定した値(単位 g)であり、メルトフローレート(MFR)は温度190 \mathbb{C} 、荷重2, 160 g の条件で測定した値(単位 g / 10 分)である。

本発明は、脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンの組成物を成形してなる、フィルム厚みが $5\sim25\mu$ mである生分解性フィルムであり、構成成分の該脂肪族ポリエステル樹脂、該ポリカプロラクトン、又は該組成物のいずれかがMT2g以上であり且つMFR1 ~9 g/10分であることを特徴とする。

[0010]

以下、本発明における樹脂組成物の構成成分について説明する。

脂肪族ポリエステル樹脂(I)

脂肪族ポリエステル樹脂(I)は、MT2g以上、好ましくは $5\sim10$ g、特に好ましくは破断(袋にしたときには破袋)が起こらないものであり、且つMFR $1\sim9$ g/10分、好ましくは $2\sim7$ g/10分、特に好ましくは $2\sim5$ g/10分である。また、融点が100℃以上で、熱可塑性を有するものが好ましい

脂肪族ポリエステル樹脂(I)は、脂肪族ジカルボン酸(a)と脂肪族ジオール(b)と3官能以上の脂肪族ポリカルボン酸(c)及び/又は3官能以上の脂肪族ポリオール(d)からなる脂肪族ポリエステル(I')、又は脂肪族ジカルボン酸(a)と脂肪族ジオール(b)とからなる直鎖型脂肪族ポリエステル(i)をジイソシアネート及び/又は3官能以上のポリイソシアネートにより変性して得られた脂肪族ポリエステル(I")、あるいはこれら(I')と(I")の混合物である。

[0011]

上記脂肪族ポリエステル樹脂(I')は、炭素数1~10の直鎖又は分岐脂肪族 ジカルボン酸(a)、炭素数1~10の直鎖又は分岐脂肪族ジオール(b)、並 びに3官能以上の脂肪族ポリカルボン酸 (c)及び/又は3官能以上の脂肪族ポリオール (d) とのポリエステルである。ここで、3官能以上の脂肪族ポリカルボン酸 (c) は炭素数 $1\sim10$ の直鎖又は分岐のものであり、3官能以上の脂肪族ポリオール (d) は炭素数 $1\sim10$ の直鎖又は分岐のものである。

脂肪族ポリエステル樹脂(I') 中の脂肪族ジカルボン酸(a) と脂肪族ジオール(b) の比率は、脂肪族ジカルボン酸(a): 脂肪族ジオール(b) = 30: 70重量%~80:20重量%であり、脂肪族ポリオール(d) 及び/又は脂肪族ポリカルボン酸(c) は多官能分岐剤または部分架橋剤として作用し、上記脂肪族ジカルボン酸及び脂肪族ジオールの合計100重量部に対して、0.01~20重量部、好ましくは0.1~5重量部が用いられる。

上記脂肪族ジカルボン酸(a)としては、シュウ酸、コハク酸、アジピン酸等が挙げられる。

上記脂肪族ジオール(b)としては、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、ネオペンチルグリコール等が挙げられる。

上記脂肪族ポリカルボン酸(c)としては、プロパントリカルボン酸、ブタンテトラカルボン酸等が挙げられる。

上記脂肪族ポリオール(d)としては、グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、3ーメチルペンタントリオール等が挙げられる。

上記脂肪族ジカルボン酸及び脂肪族ジオールの組み合わせとしては、具体的には、コハク酸及び/又はアジピン酸と1,4-ブタンジオール;コハク酸とエチレングリコール;シュウ酸とネオペンチルグリコール;シュウ酸と1,4-ブタンジオール;シュウ酸とエチレングリコールが例示できるが、好ましくはコハク酸と1,4-ブタンジオールである。

本発明で使用する脂肪族ポリエステル樹脂(I')の特に好ましい樹脂としては、コハク酸、1,4-ブタンジオール、少量のトリメチロールプロパンから得られるポリエステル樹脂である。

脂肪族ポリエステル樹脂(I')の数平均分子量としては、1,000~500,000、好ましくは50,000以上、更に好ましくは100,000以上の

範囲である。

このようにすることにより、MT2g以上であり且つMFR1~9g/10分である脂肪族ポリエステル樹脂(I')が得られる。

[0012]

上記脂肪族ポリエステル樹脂 (I") は、炭素数 $1 \sim 1$ 0 の直鎖又は分岐脂肪族ジカルボン酸 (a)、炭素数 $1 \sim 1$ 0 の直鎖又は分岐脂肪族ジオール (b) とからなる直鎖型脂肪族ポリエステル (i) をジイソシアネート (e) 及び/又は 3 官能以上のポリイソシアネート (f) により変性したものである。

[0013]

直鎖型脂肪族ポリエステル(i)は、上記脂肪族ポリエステル樹脂(l')で述べた炭素数 $1\sim1$ 0の直鎖又は分岐脂肪族ジカルボン酸(a)と炭素数 $1\sim1$ 0の直鎖又は分岐脂肪族ジオール(b)からなる脂肪族ポリエステル、あるいは、合成ポリ乳酸等の生分解性のポリエステル樹脂、特開平 9-235360 号、同9-233956 号各公報記載の三元共重合体の脂肪族ポリエステル、特開平 7-177826 号公報記載の乳酸とヒドロキシカルボン酸共重合体、 $\epsilon-$ カプロラクトンと $\epsilon-$ カプロラクタムより合成されるポリアミドエステル樹脂、ポリアミノ酸樹脂等が挙げられる。

脂肪族ジカルボン酸(a)と脂肪族ジオール(b)からなる直鎖型脂肪族ポリエステル(i)としては、コハク酸及び/又はアジピン酸と1,4ーブタンジオール;コハク酸とエチレングリコール;シュウ酸とネオペンチルグリコール;シュウ酸と1,4ーブタンジオール;シュウ酸とエチレングリコールからの脂肪族ポリエステル樹脂が例示できるが、好ましくはコハク酸と1,4ーブタンジオールの脂肪族ポリエステル樹脂である。

直鎖型脂肪族ポリエステル (i) のMFRは通常2.0~6.0g/10分であり、MTは0.5~2.0gである。

直鎖型脂肪族ポリエステル(i)の数平均分子量としては、1,000~50,000、好ましくは10,000以上、更に好ましくは50,000以上の範囲である。

[0014]

直鎖型脂肪族ポリエステル(i)はジイソシアネート(e)及び/又は3官能以上のポリイソシアネート(f)と反応させて脂肪族ポリエステル樹脂(I")とする。

特に、ヘキサメチレンジイソシアネート、水素化ジフェニルメタンジイソシアネート、水素化キシリレンジイソシアネート、イソフォロンジイソシアネート、トリフェニルメタントリイソシアネート、水素化トリフェニルメタントリイソシアネート等の脂肪族及び脂環族のイソシアネートがポリエステル樹脂の着色防止の面からも適している。

変性前の直鎖型脂肪族ポリエステル(i)の数平均分子量としては、1,00 $0\sim50$,000、好ましくは5,000以上、更に好ましくは10,000以上の範囲である。

変性により得られた脂肪族ポリエステル樹脂(I")の数平均分子量としては、 10,000~500,000、好ましくは50,000以上、更に好ましくは 100,000以上の範囲である。

イソシアネートの使用量は直鎖型脂肪族ポリエステル(i)に対してMT及びMFRが所定の範囲になるように決められる。

このようにして、MT2g以上であり且つMFR1~9g/10分である脂肪族ポリエステル樹脂(I")が得られる。

[0015]

ポリカプロラクトン(II)

ポリカプロラクトン (II) は、MT2g以上、好ましくは $5\sim10$ g、特に好ましくは破断(袋にしたときには破袋)が起こらないものであり、且つMFR1 ~9 g/10分、好ましくは $2\sim7$ g/10分、特に好ましくは $2\sim5$ g/10分である。また、融点が60C以上で、熱可塑性を有するものが好ましい。

本発明で使用するポリカプロラクトン(II)は、直鎖型ポリカプロラクトン(ii)を架橋して得られるポリカプロラクトン(II')、又は3官能以上のポリオールを開始剤として ϵ -カプロラクトンを重合して得られたポリカプロラクトン(II")である。

[0016]

直鎖型ポリカプロラクトン(ii)は、水、モノオール、ジオール、モノカルボン酸、ジカルボン酸、又はヒドロキシカルボン酸を開始剤として ε ーカプロラクトンを重合して得られたポリカプロラクトンである。

上記モノオールとしては、メタノール、エタノール、各種プロパノール、各種 ブタノール、各種オクタノール、アリルアルコール、ベンジルアルコール等の炭素数 1~10の直鎖又は分岐脂肪族又は芳香族アルコールが挙げられる。

上記ジオールとしては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2-ブテン-1,4-ジオール、シクロヘキサンジオール、キシリレングリコール等が挙げられる。

上記モノカルボン酸としては、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、(メタ)アクリル酸、安息香酸等が挙げられる。

上記ジカルボン酸としては、前記脂肪族ジカルボン酸(a)が挙げられる。

上記ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、乳酸、ヒドロキシ酪酸等が挙げられる。

また、直鎖型ポリカプロラクトン(ii)は、 ϵ - カプロラクトンの単独重合体以外に、バレロラクトンや、グリコリド、ラクチドなどのコモノマー構成単位を

、例えば20モル%以下含まれる共重合体も使用可能である。

上記直鎖型ポリカプロラクトン(ii) としては、数平均分子量が1,000~1,000,000、好ましくは5,000~500,000、さらに好ましくは10,000~200,000、特に好ましくは40,000~100,000のポリカプロラクトンが使用できる。

上記分子量のポリカプロラクトンはJIS K 6 7 2 6 の規定による相対粘度 1. 1 5 \sim 2. 8 0 を有するものであり、特に好ましくは 1. 5 0 \sim 2. 8 0 を 有するものである。

直鎖型ポリカプロラクトン (ii) のMFRは通常2.0~6.0g/10分であり、MTは0.5~2.0gである。

したがって、直鎖型ポリカプロラクトン(ii)単独や、直鎖型ポリカプロラクトン(ii)と直鎖型脂肪族ポリエステル(i)との組み合わせでは薄手のフィルムを成形することは困難である。

直鎖型ポリカプロラクトン(ii)の分子量は、低分子量から高分子量まで使用できるが、低分子量のポリカプロラクトンを使用した場合は、混練樹脂の耐熱性や機械強度の低下が大きくなるので添加量が制限されるが、樹脂組成物の溶融粘度が低下し、成形性が向上する等のメリットが現れる。しかし高分子量のポリカプロラクトンを使用する方が配合率を多くすることができ、耐熱性、機械特性、生分解性をいずれも高くバランスさせることが可能であり、より好ましい。

[0017]

架橋ポリカプロラクトン(II')は、上記直鎖型ポリカプロラクトン(ii)を 固体状態、溶融状態、又は溶融後固化させた状態で電子線、γー線等の放射線の 照射により架橋させたものであるか、又は架橋剤を添加して熱又は光により架橋 させものである。架橋剤としては、過酸化物単独、過酸化物とキノンジオキシム 、不飽和酸、ビニル化合物との混合物等が挙げられる。

架橋ポリカプロラクトン(II') は、ゲル分率が $0.01\sim90\%$ 、好ましくは $0.1\sim70\%$ 、さらに好ましくは $1\sim50\%$ のものである。

なお、ゲル分率の測定は以下の方法による。

得られた架橋ポリカプロラクトンから厚み約5mmの薄板を切り出し、200

メッシュのステンレス金網に包み、アセトンに12時間浸漬し、ゲル分率(不溶 分の割合であり、橋かけ度を表す。)を次式により求める。

ゲル分率 (%) = $(W_2/W_1) \times 100$

(ここで、 W_1 は浸漬前の架橋ポリカプロラクトンの乾燥重量を表し、 W_2 は浸漬後の不溶分の乾燥重量を表す。)

[0018]

ポリカプロラクトン(II")は、多官能開始剤、特に3官能以上のポリオール を開始剤として、 ϵ ーカプロラクトンの単独重合体以外に、バレロラクトンや、 グリコリド、ラクチドなどのコモノマー構成単位を、例えば20モル%以下含まれる共重合体である。

多官能開始剤としては、分子内に水酸基、アミノ基、カルボキシル基、チオール基などの活性水素を3個以上含有する化合物やポリマーであり、具体的にはグリセリン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ペンタエリスリトール、ピロガロール、オキシヒドロキノン、アミノプロパンジオール、エリスロース、リンゴ酸、酒石酸、ペンタエリスリトールーテトラメルカプトアセテート、2ーエチルヒドロキシ(メタ)アクリレート等の、分子内にラジカル重合性二重結合と水酸基の両方を有した化合物のオリゴマー、他のラジカル重合性モノマーとの共重合体および各種ポリマーへのグラフト変性体、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドの各種ポリマーへのグラフト変性体、糖、デンプン、セルロース、および水酸基を有したポリブタジエンなどが挙げられる。ポリカプロラクトン(II")は、特開平7-252352号に記載されている公知の方法により製造することができる。

上記ポリカプロラクトン(II") としては、数平均分子量が 5, 000~1, 000

[0019]

上記の成分は、前述のように脂肪族ポリエステル樹脂(I)を使用する場合には、ポリカプロラクトンとして直鎖型のポリカプロラクトン(ii)又はポリカプロラクトン(II)を使用することが可能であるが、好ましくは直鎖型のポリカプ

ロラクトン(ii)である。

また、ポリカプロラクトン(II)を使用する場合には、脂肪族ポリエステル樹脂としては直鎖型の脂肪族ポリエステル樹脂(i)又は脂肪族ポリエステル樹脂(I)を使用することが可能であるが、好ましくは直鎖型の脂肪族ポリエステル樹脂(i)である。

あるいはまた、脂肪族ポリエステル樹脂(I)及び/又は脂肪族ポリエステル樹脂(i)、並びに、ポリカプロラクトン(II)及び/又はポリカプロラクトン(ii)からなる組成物であり、該組成物がMT2g以上、好ましくは $5\sim10$ g、特に好ましくは破断(袋にしたときには破袋)が起こらないものであり、且つMFR1 ~9 g/10分、好ましくは $2\sim7$ g/10分、特に好ましくは $2\sim5$ g/10分であるものを使用する。

これらによって、薄手のフィルムを成形することができる。

[0020]

直鎖型脂肪族ポリエステル(i)の市販品の例としては、ウレタン結合を含まないビオノーレ(昭和高分子株式会社製)等や、ポリ乳酸製のECOPLA(カーギル社製)、ラクティ(島津製作所製)、レイシア(三井化学製)等が挙げられる。

脂肪族ポリエステル樹脂(I)の市販品の例としては、ビオノーレ#1903 (昭和高分子株式会社製)等が挙げられる。

ポリカプロラクトン(ii)の市販品の例としてはプラクセルH7(ダイセル化学社製)等が挙げられる。

ポリカプロラクトン(II)の市販品の例としては3官能以上のポリオールを開始剤に用いたものとしてプラクセル303,305,405等が挙げられる。

[0021]

以下、ポリカプロラクトン(II)とポリカプロラクトン(ii)の区別、脂肪族ポリエステル樹脂(I)と脂肪族ポリエステル樹脂(i)の区別が不要の場合には、それぞれ、単にポリカプロラクトン、脂肪族ポリエステル樹脂という。

ポリカプロラクトンと脂肪族ポリエステル樹脂との重量比率は、ポリカプロラクトン:脂肪族ポリエステル樹脂が70:30重量%~5:95重量%、好まし

くは50:50重量%~30:70重量%である。

この場合、ポリカプロラクトンが上記範囲を超えるとフィルムの高温時の機械 的物性が低下傾向を示す。

[0022]

上記脂肪族ポリエステルとポリカプロラクトンの組成物には、必要に応じて公 知の樹脂添加剤を添加してフィルムにすることができる。

樹脂添加剤としては、可塑剤、熱安定剤、滑剤、ブロッキング防止剤、核剤、 光分解剤、生分解促進剤、酸化防止剤、自動酸化剤、紫外線安定剤、帯電防止剤 、導電剤、難燃剤、流滴剤、架橋剤、抗菌剤、防臭剤、充填剤、着色剤、澱粉、 前記ポリカプロラクトン及び脂肪族ポリエステル樹脂以外の樹脂成分(例えば、 エチレン共重合体やその他のポリオレフィン、水素添加スチレンーブタジエンゴ ム、ポリウレタン、ポリアミド、ポリヒドロキシブチレート等)、又はこれらの 混合物が挙げられる。

特に、光分解促進剤、自動酸化剤等の添加は、所望の期間経過の頃に該フィル ムに脆性を付与する上で好ましい。

[0023]

本発明で用い得る可塑剤としては、脂肪族二塩基酸エステル、フタル酸エステ ル、ヒドロキシ多価カルボン酸エステル、ポリエステル系可塑剤、脂肪酸エステ ル、エポキシ系可塑剤またはこれらの混合物が挙げられる。たとえば、フタル酸 ジー2-エチルヘキシル (DOP)、フタル酸ジブチル (DBP)、フタル酸ジ イソデシル(DIDP)等のフタル酸エステル、アジピン酸-ジー2-エチルへ キシル (DOA)、アジピン酸ジイソデシル (DIDA) 等のアジピン酸エステ ル、アゼライン酸ージー2-エチルヘキシル(DOZ)等のアゼライン酸エステ ル、アセチルクエン酸トリー2-エチルヘキシル、アセチルクエン酸トリブチル 等のヒドロキシ多価カルボン酸エステル、ポリプロピレングリコールアジピン酸 エステル等のポリエステル系可塑剤であり、これらは一種または二種以上の混合 物で用いられる。好ましくは、アゼライン酸-ジ-2-エチルヘキシル(DOZ)が挙げられる。

これら可塑剤の添加量としては、ポリカプロラクトンと脂肪族ポリエステル樹

脂との合計100重量部に対して、3~30重量部の範囲が好ましい。さらに、好ましくは5~15重量部である。3重量部未満であると、破断伸びや衝撃強度が低くなり、また30重量部を超えると、破断強度や衝撃強度の低下を招くので好ましくない。

[0024]

本発明で用い得る熱安定剤としては、脂肪族カルボン酸塩がある。脂肪族カルボン酸としては、特に脂肪族ヒドロキシカルボン酸が好ましい。脂肪族ヒドロキシカルボン酸としては、乳酸、ヒドロキシ酪酸等の天然に存在するものが好ましい。

塩としては、ナトリウム、カルシウム、アルミニウム、バリウム、マグネシウム、マンガン、鉄、亜鉛、鉛、銀、銅等の塩が挙げられる。これらは、一種または二種以上の混合物として用いることができる。

添加量としては、ポリカプロラクトンと脂肪族ポリエステル樹脂との合計100重量部に対して、0.5~10重量部の範囲で、好ましくは、0.5~5重量部の範囲である。上記範囲で熱安定剤を用いると、衝撃強度(ダート衝撃値)が向上し、破断伸び、破断強度、衝撃強度のばらつきが小さくなる効果がある。

[0025]

光分解促進剤としては、例えば、ベンゾイン類、ベンゾインアルキルエーテル類、ベンゾフェノン、4,4-ビス(ジメチルアミノ)ベンゾフェノンなどのベンゾフェノンとその誘導体;アセトフェノン、α,α-ジエトキシアセトフェノンなどのアセトフェノンとその誘導体;キノン類;チオキサントン類;フタロシアニンなどの光励起材、アナターゼ型酸化チタン、エチレンーー酸化炭素共重合体、芳香族ケトンと金属塩との増感剤などが例示される。

これらの光分解促進剤は、1種又は2種以上併用できる。

[0026]

生分解促進剤には、例えば、オキソ酸(例えば、グリコール酸、乳酸、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸、などの炭素数2~6程度のオキソ酸)、飽和ジカルボン酸(例えば、修酸、マロン酸、コハク酸、無水コハク酸、グルタル酸、などの炭素数2~6程度の低級飽和ジカルボン酸など)などの有機酸;これらの有機酸と

炭素数1~4程度のアルコールとの低級アルキルエステルが含まれる。好ましい 生分解促進剤には、クエン酸、酒石酸、リンゴ酸などの炭素数2~6程度の有機 酸、及び椰子殻活性炭等が含まれる。

これらの生分解促進剤も1種又は2種以上併用できる。

[0027]

滑剤としては、一般に用いられる内部滑剤及び/又は外部滑剤が使用可能である。たとえば、脂肪酸エステル、炭化水素樹脂、パラフィン、高級脂肪酸、オキシ脂肪酸、脂肪酸アミド、アルキレンビス脂肪酸アミド、脂肪族ケトン、脂肪酸低級アルコールエステル、脂肪酸多価アルコールエステル、脂肪酸ポリグリコールエステル、脂肪族アルコール、多価アルコール、ポリグリコール、ポリクリセロール、金属石鹸、変性シリコーンまたはこれらの混合物が挙げられる。好ましくは、脂肪酸エステル、炭化水素樹脂等が挙げられる。

上記脂肪酸アミドから適切な脂肪酸アミドを選択する場合には、もちろん配合される各種の脂肪族ポリエステル樹脂の融点に応じて、その融点以下の脂肪酸アミドを選択する必要がある。

例えば、脂肪族ポリエステル樹脂の融点を考慮して、脂肪酸アミドとしては融 点160℃以下の脂肪酸アミドが選ばれる。

上記脂肪酸アミドの中で、環境汚染を防止する観点から、安全性が高く、且つ、FDA(米国食品医薬品局)に登録されているエチレンビスステアリン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミドがよい。

配合量は、ポリカプロラクトンと脂肪族ポリエステル樹脂の合計100重量部に対し、滑剤を0.05~5重量部、好ましくは、0.1~3重量部を添加する。0.05重量部未満であると効果が充分でなく、5重量部を超えるとロールに巻きつかなくなり、物性も低下する。市販品としては、リケスターEW-100(理研ビタミン社製)やヘキストワックスOP(ヘキスト社製)等が挙げられる

[0028]

また、ウェッティング剤としての液状滑剤は、融点が70℃以下が好ましく、 常温で液状のものがより好ましく使用される。例えば、流動パラフイン、パラフ

ィンワックス、ステアリルアルコール、ステアリン酸等の他、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールテトラステアレート、ステアリルステアレート等のステアリン酸エステル類などを挙げることができる

[0029]

なお、上記液状滑剤中最も好ましい流動パラフインは経口急性毒性(ラット) LD50が5g/kgであるので非常に安全であり、食品衛生法の食品添加物と して認められていて、フィルムを廃棄した場合の環境汚染防止の点で非常に好都 合の材料である。

上述のごとく滑剤としては液状滑剤を選択したが、若し固体滑剤を使用する場合は、樹脂組成物を含む全体の系が、該固体滑剤の融点以上である必要があり、 該融点以下の低温では使用困難である。室温において液体である流動パラフィン はこの点で好ましい滑剤である。

[0030]

被状滑剤の使用目的は、ポリカプロラクトンや脂肪族ポリエステル樹脂が、通常ペレットもしくはビーズ状で供給され、これに嵩比重の極めて小さい微粉末シリカ等を均一に混合しようとすると、該ペレットやビーズの表面を可及的ウェットにしておくことが好ましいためである。

このような使用目的を有する液状滑剤の添加量は、ポリカプロラクトンと脂肪族ポリエステル樹脂の合計量100重量部に対して、好ましくは0.1~3重量部、より好ましくは0.2~0.7重量部の範囲で添加される。添加量が3重量部を超えると液状滑剤が混合用タンブラーの内面に多量に付着し、べたついて安定な混合が難しくなることがあり、0.1重量部未満ではウェッティング剤としての効果が充分には発揮できないことがある。この傾向は、より好ましい0.2~0.7重量部の範囲外についても見られる。

[0031]

充填剤としては微粉末シリカ、タルク、炭酸カルシウム、マイカ、珪酸カルシウム、ホワイトカーボン、石綿、陶土(焼成)、ガラス繊維等が挙げられる。

微粉末シリカの使用は、フィルムのブロッキング防止を図ることにある。使用

される微粉末シリカは、湿式法でつくられたシリカや、四塩化ケイ素の酸水素焔中での高温加水分解により製造されたシリカ等が充当されるが、特に粒径が50nm以下のものが好ましい。

添加方法としては、本発明に係る脂肪族ポリエステル樹脂単独、ポリカプロラクトンと脂肪族ポリエステルとからなる組成物に加熱混練される方法が最も好ましく、かなりの高い剪断力が作用し二次凝集粒子がほぐされ、フィルムのブロッキング防止効果を発揮する。

なお、微粉末シリカの添加量は、ポリカプロラクトンと脂肪族ポリエステル樹脂の合計量100重量部に対して0.1~3重量部の範囲が上記効果の発揮の点で最も好ましい。

[0032]

生分解性フィルムを帯電が問題になる物に使用する場合には、カーボン、金属 粉、導電性樹脂等の導電性材料やノニオン系、カチオン系またはアニオン系の公 知の帯電防止剤が使用される。

[0033]

澱粉としては、生澱粉、加工澱粉及びこれらの混合物が挙げられる。

生澱粉としてはトウモロコシ澱粉、馬鈴箸澱粉、甘藷澱粉、コムギ澱粉、キャッサバ澱粉、サゴ澱粉、タピオカ澱粉、コメ澱粉、マメ澱粉、クズ澱粉、ワラビ澱粉、ハス澱粉、ヒシ澱粉等が挙げられ、加工澱粉としては、物理的変性澱粉(αー澱粉、分別アミロース、湿熱処理澱粉等)、酵素変性澱粉(加水分解デキストリン、酵素分解デキストリン、アミロース等)、化学分解変性澱粉(酸処理澱粉、次亜塩素酸酸化澱粉、ジアルデヒド澱粉等)、化学変性澱粉誘導体(エステル化澱粉、エーテル化澱粉、カチオン化澱粉、架橋澱粉等)などが挙げられる。

上記の中、エステル化澱粉としては、酢酸エステル化澱粉、コハク酸エステル 化澱粉、硝酸エステル化澱粉、リン酸エステル化澱粉、尿素リン酸エステル化澱 粉、キサントゲン酸エステル化澱粉、アセト酢酸エステル化澱粉など;エーテル 化澱粉としては、アリルエーテル化澱粉、メチルエーテル化澱粉、カルボキシメ チルエーテル化澱粉、ヒドロキシエチルエーテル化澱粉、ヒドロキシプロピルエ ーテル化澱粉など;カチオン化澱粉としては、澱粉と2-ジエチルアミノエチル

クロライドの反応物、澱粉と2,3-エポキシプロピルトリメチルアンモニウム クロライドの反応物など;架橋澱粉としては、ホルムアルデヒド架橋澱粉、エピ クロルヒドリン架橋澱粉、リン酸架橋澱粉、アクロレイン架橋澱粉などが挙げら れる。

上記穀粉の添加量は特に限定されるものではないが、生分解性向上という添加目的を効果的に達成するためには、ポリカプロラクトンと脂肪族ポリエステル樹脂の合計量100重量部に対して、10~80重量部が好ましいが、25~50重量部の範囲が特に好ましい。

[0034]

着色剤としては公知の染料、顔料が使用できる。これにより所望の色やデザインや植物の包装、成育等に好ましいものが得られる。

[0035]

ポリカプロラクトンと脂肪族ポリエステル樹脂及び必要に応じて添加される樹脂添加剤との混練方法は、一般的な方法が好ましく使用でき、具体的にはペレットや粉体、固体の細片等をヘンシェルミキサーやリボンミキサーで乾式混合し、単軸や2軸の押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ミキシングロールなどの公知の溶融混合機に供給して溶融混練することができる。また、液状のポリカプロラクトンを添加する場合でも、同様の方法で混練することができる。

例えば、組成物の一例の製造方法について説明すると、先ずポリカプロラクトン及び脂肪族ポリエステルと液状滑剤をタンブラーに入れて10~20分攪拌混合し、次いで脂肪酸アミドを添加し、これに微粉末シリカ及び澱粉を加えて、更に20~30分間攪拌混合する。その後、単軸或いは2軸押出機等により140~210℃程度で溶融混練を行い、各種添加剤を含む樹脂組成物のペレットを得ることができる。

[0036]

脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンを混練する場合は、両者に相溶性の有ることが混練して得られる樹脂組成物の機械特性の面から好ましいが、両者の相溶性が無い場合は、例えば、被混練樹脂成分とポリカプロラクトン成分の共重合体等の相溶化剤、例えば両者の中間の極性を有する樹脂等の添加も好まし

く使用できる。

[0037]

フィルムへの加工は、インフレーション法、Tーダイ法等、従来の各種の成形 方法により成形してフィルムに加工することができる。

上記の方法によるフィルムの生産速度は、10~30m/分、好ましくは15~20m/分であり、フィルム切れが起こらずに連続生産できる時間は、1時間以上、好ましくは3時間以上、さらに好ましくは、10時間以上、特に好ましくは24時間以上である。

フィルムは、1軸または2軸延伸されていてもよい。延伸フィルムはシュリンクタイプの生分解性フィルム用フィルムとして使用することもできる。

[0038]

フィルムの厚みは 5~25 μm、好ましくは 10~20 μmである。従来、このような薄手のフィルムを連続して成形しようとすると、頻繁にフィルムが切れていたが、本発明の組成物を使用することにより、フィルムが切れることなく連続して長時間成形することができる。

[0039]

本発明の生分解性フィルムは、用途は特に限定されないが、好ましくは使用後自然環境下に放置される可能性のあるものに使用できる。

例えば、農業用フィルム、生ゴミ袋、気泡緩衝材等である。

[0040]

【実施例】

以下、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はこれら実施例により限定されるものではない。

なお、実施例中「%」及び「部」とあるのは、特に断りのない限り重量基準を 表す。

前記MFRは190℃における2, 160g荷重の時の流動特性を示す値である。

前記MTは樹脂溶融時の張力である。キャピログラフを使用して、樹脂押出しシリンダー温度150℃、シリンダー速度1mm/分、押出し径1mmφ、L/

D=10、流入角=90度で棒状に押出し、引取速度10m/分、キャピラリー・ロードセル間距離50cmで、押出した棒状の樹脂を引っ張ったときの張力(g)で示す。早い引取速度で破断することなくメルトテンションが高い方がフィルムの加工性に優れる。

機械物性

引張降伏応力、引張破断応力、引張破断伸び(%)、引張弾性率はJIS K-7113による。

アイゾット衝撃強度(23℃)は、JIS K-7110による。

生分解性試験:生分解性はフィルム樹脂のパウダーをサンプルとした。サンプルの生分解性評価方法は、JIS K6950に準じた活性汚泥を使用する方法や、土壌中の埋設、海水中や河川中への浸漬、コンポストでの評価など種々あるが、以下の実施例では、一般フィールドでの分解性と相関関係があるとされるJIS K6950に準じて行った。

[0041]

原料としては下記の樹脂を使用した。

脂肪族ポリエステル:ビオノーレ#1903(昭和高分子(株)製、MFR5 .5g/10分、MT6.5g)、ビオノーレ#1001(昭和高分子(株)製 、MFR2.0g/10分、MT1.5g)

2 官能ポリカプロラクトン: プラクセルH7 (ダイセル化学工業 (株) 製、数平均分子量70,000、MFR2.3g/10分、MT1.0g)

3官能ポリカプロラクトン:ダイセル化学工業(株)製、数平均分子量100 、000

[0042]

[実施例1]

ビオノーレ#1903とプラクセルH7を50:50の重量比率で混合して樹脂組成物(MFR3.9g/10分、MT3.5g)を得た。この組成物を使用して、Tダイ法により厚さ10、15、20、25 μ mの各フィルムを製造したが、全て6時間に渡って、フィルム切れを起こすことなく製造することができた

フィルムの引張降伏応力は厚み 30μ mに換算して、 $310 \, kgf/cm^2$ 、引張破断応力 $400 \, kgf/cm^2$ 、引張破断伸び590%、引張弾性率 $3100 \, kgf/cm^2$ 、アイゾット衝撃強度 $(23\, \mathbb{C})41 \, kgf\cdot cm/cm^2$ であり、生分解性は71%であった。

[0043]

[比較例1]

ビオノーレ#1001(昭和高分子(株)製)とプラクセルH7を50:50の重量比率で混合して樹脂組成物(MFR2.0g/10分、MT1.2g)を得た。この組成物を使用して、Tダイ法により厚さ15、25μmの各フィルムの製造を試みたが、製膜製が悪くフィルムを連続して製造することは困難であった。

[0044]

[実施例2]

ビオノーレ#1001と3官能のポリオールを開始剤としたポリカプロラクトンであるプラクセルを50:50の重量比率で混合して樹脂組成物(MFR3.2g/10分、MT4.5g)を得た。この組成物を使用して、Tダイ法により厚さ20μmのフィルムを製造したが、12時間に渡って、フィルム切れを起こすことなく製造することができた。

[0045]

[調製例1] 放射線照射架橋ポリカプロラクトンの製造

プラクセルH7のペレットをガラスアンプルに入れ、それを真空ラインに連結して空気を除去してから熔封し、コバルト60からの γ 線により線量率10kG y/hrで100kGy照射した。得られた放射線照射架橋ポリカプロラクトンのゲル分率は70%であった。

更に、耐熱性を調べるために $2\sim3$ mm厚みにスライスしたPCLを200 の熱プレスによりフィルム状に圧縮成形し、高温引張試験機を使って、引張速度 100 mm/min、120 Cの条件で測定し、引張強度 2 MPa、破断点伸び 550 %であった。

生分解性は、未照射プラクセルH7では55%であったが、照射品では80% に向上していた。



[実施例3]

上記放射線照射架橋ポリカプロラクトンと同程度のメルトテンションとなるようにコバルト60からの γ 線により放射線架橋したポリカプロラクトンとビオノーレ#1001を50:50の重量比率で混合した。この混合物のMIは2.5 g/10分であり、MTは6.5 gであった。

樹脂混合物100重量部に、流動パラフイン0.5部及びステアリン酸アミド 1部を2軸スクリュータイプのベント式押出機(40mm径)に入れ、ダイス温 度180℃で押出して樹脂組成物のペレットを得た。

このペレットとを使用して厚さ20μmのフィルムの製造を行ったが、3時間 に渡って、フィルム切れを起こすことなく製造することができた。

[0047]

【発明の効果】

本発明によれば、連続成形性がよく、外観、強度等に優れ、生分解速度の速い 薄手の生分解性フィルムが得られる。



【要約】

【課題】 連続成形性がよく、強度等に優れ、生分解速度の速い、厚さが5~25μmの薄手の生分解性フィルムを提供すること

【解決手段】 脂肪族ポリエステル樹脂とポリカプロラクトンの組成物からなり、該組成物のメルトテンションが 2 g以上であり、かつメルトフローレートが $1\sim9$ g/1 0分であり、フィルム厚みが $5\sim2$ 5 μ mである生分解性フィルム

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号

[000002901]

1. 変更年月日 1990年 8月28日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府堺市鉄砲町1番地 氏 名 ダイセル化学工業株式会社